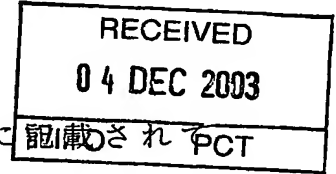


#2

PCT/JPC3/13189

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

15.10.03



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月18日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-303923  
[ST. 10/C]: [JP2002-303923]

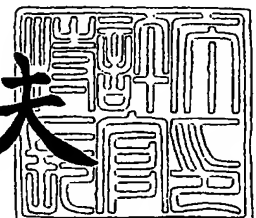
出 願 人  
Applicant(s): 日本碍子株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04203

【提出日】 平成14年10月18日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01D 39/20  
B01J 35/10  
F01N 3/02  
C04B 35/00

【発明の名称】 炭化珪素質触媒体及びその製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内

【氏名】 古川 昌宏

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内

【氏名】 森本 健司

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内

【氏名】 川崎 真司

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化珪素質触媒体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 骨材としての多数の炭化珪素粒子が、多数の細孔を保持した状態で相互に結合することによって形成された第 1 の結合組織により構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であって、

前記触媒が、前記第 1 の結合組織を形成する前記炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とする炭化珪素質触媒体。

【請求項 2】 骨材としての多数の炭化珪素粒子と、結合材としての金属珪素とが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された第 2 の結合組織から構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であって、

前記触媒が、前記第 2 の結合組織を形成する前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とする炭化珪素質触媒体。

【請求項 3】 前記結晶質皮膜が、 $\text{SiO}_2$ を含有するものである請求項 1 又は 2 に記載の炭化珪素質触媒体。

【請求項 4】 前記結晶質皮膜が、クリストバライト及び／又はムライトからなる請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の炭化珪素質触媒体。

【請求項 5】 前記所定形状が、ハニカム形状である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の炭化珪素質触媒体。

【請求項 6】 炭化珪素粒子及び金属珪素を含む原料混合物を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼及び本焼成し、酸素含有雰囲気中で熱処理した後、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒を担持して、

多数の前記炭化珪素粒子と、金属珪素とが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された第 2 の結合組織から構成されてなる多孔体に、前記触媒が、前記第 2 の結合組織を形成する前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪

素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなる触媒体を得ることを特徴とする炭化珪素質触媒体の製造方法。

【請求項 7】 前記熱処理の温度が、800～1400℃である請求項 6 に記載の炭化珪素質触媒体の製造方法。

【請求項 8】 前記所定形状が、ハニカム形状である請求項 6 又は 7 に記載の炭化珪素質触媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排気ガスを浄化するために用いられる、触媒を担持してなる炭化珪素質触媒体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルタ（ディーゼルパーティキュレートフィルタ（DPF））、又は排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体として、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持するハニカム外壁とから構成された多孔質のハニカム構造体が広く用いられ、また、その構成材料として、耐火性の炭化珪素（SiC）が用いられている。

【0003】 このようなハニカム構造体としては、例えば、所定の比表面積を有するとともに不純物を含有する炭化珪素粉末を出発原料とし、これを所望の形状に成形、乾燥後、1600～2200℃の温度範囲内で焼成して得られるハニカム構造の多孔質炭化珪素質触媒担体が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0004】 しかしながら、前記多孔質炭化珪素質触媒担体における、炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結形態（ネッキング）では、炭化珪素粒子表面から炭化珪素成分が蒸発し、これが粒子間の接触部（ネック部）に凝縮することで、ネック部が成長し結合状態が得られる。しかしながら、炭化珪素を蒸発させるには非常に高い焼成温度が必要であるため、これがコスト高を招き、かつ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならないために、焼成歩留りが低下する

という問題があった。

【0005】 また、上述の炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結によって、高気孔率であるフィルタ、特に50%以上の気孔率を有するフィルタを製造しようとする、この焼結機構が十分に機能しなくなるためにネック部の成長が妨げられ、これに起因してフィルタの強度が低下してしまうという問題もあった。

【0006】 これらの問題を解消するための従来技術として、骨材である耐火性粒子、特に炭化珪素と金属珪素とを含む多孔質ハニカム構造体及びその製造方法が開示されている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、この多孔質ハニカム構造体に、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒等として用いられるアルカリ金属（例えば、カリウム（K））等を担持すると、その触媒能が急速に失活するといった問題があった。これは、触媒を担持する担体形状に関わらず炭化珪素を主成分とする多孔体を触媒担体として用いた場合に生じ易い問題である。

【0007】

【特許文献1】

特開平6-182228号公報

【特許文献2】

特開2002-201082公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒等の触媒が長期間に渡ってその活性を維持し得る触媒体である炭化珪素質触媒体、及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明によれば、骨材としての多数の炭化珪素粒子が、多数の細孔を保持した状態で相互に結合することによって形成された第1の結合組織により構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であって、前記触媒が、前記第1の結合組織を形成する前記炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持され

てなることを特徴とする炭化珪素質触媒体が提供される。

【0010】 また、本発明によれば、骨材としての多数の炭化珪素粒子と、結合材としての金属珪素とが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された第2の結合組織から構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であって、前記触媒が、前記第2の結合組織を形成する前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とする炭化珪素質触媒体が提供される。

【0011】 本発明によれば、結晶質皮膜が、 $\text{SiO}_2$ を含有するものであることが好ましく、更に、結晶質皮膜が、クリストバライト及び／又はムライトからなることが好ましい。

【0012】 また、本発明においては、所定形状が、ハニカム形状であることが好ましい。

【0013】 また、本発明によれば、炭化珪素粒子及び金属珪素を含む原料混合物を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼及び本焼成し、酸素含有雰囲気中で熱処理した後、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒を担持して、多数の前記炭化珪素粒子と、金属珪素とが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された第2の結合組織から構成されてなる多孔体に、前記触媒が、前記第2の結合組織を形成する前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなる触媒体を得ることを特徴とする炭化珪素質触媒体の製造方法が提供される。

【0014】 本発明においては、熱処理の温度が、 $800\sim 1400^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、所定形状が、ハニカム形状であることが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】 本発明者らは、炭化珪素と金属珪素とを含む多孔質のハニカム構造体にカリウム (K) 等の触媒を担持すると、その触媒能が失活し易くなるといった現象は、触媒担体である多孔質体の焼成・加熱時に形成されるアモ

ルファスなシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 相に触媒が吸収・拡散され易いためであることを見出した。即ち、このアモルファスなシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 相を改質することにより、触媒の長寿命化が達成されるものと考えられ、本発明に到達した。

【0016】 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0017】 本発明の第1の実施形態は、骨材としての多数の炭化珪素粒子が、多数の細孔を保持した状態で相互に結合することによって形成された第1の結合組織により構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であり、触媒が、第1の結合組織を形成する炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

【0018】 本実施形態の炭化珪素質触媒体は、骨材としての多数の炭化珪素粒子を含み、多数の細孔を保持した状態で相互に結合して第1の結合組織を形成している。従って、構成材料である炭化珪素の特性が反映されているものであり、優れた耐酸化性、耐熱性等の特性を備えている。

【0019】 また、本実施形態の炭化珪素質触媒体は、これを構成する第1の結合組織を形成する炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部、即ち、担持するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒と接する表面の少なくとも一部が、酸化物からなる結晶質皮膜により被覆されている。この酸化物からなる結晶質皮膜は、従来の炭化珪素質の多孔体の炭化珪素粒子表面に形成されていたアモルファスなシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 相に代えて形成された皮膜であり、この結晶質皮膜を介してアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒を担持した本実施形態の炭化珪素質触媒体は、担持された触媒が吸収・拡散され難く、触媒が長寿命化されるといった効果を奏する。

【0020】 次に、本発明の第2の実施形態について説明する。本発明の第2の実施形態は、骨材としての多数の炭化珪素粒子と、結合材としての金属珪素と



が、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された第2の結合組織から構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体であり、触媒が、第2の結合組織を形成する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

【0021】 本実施形態の炭化珪素質触媒体は、骨材としての炭化珪素粒子と、結合材としての金属珪素とを含み、多数の細孔を保持した状態で結合して第2の結合組織を形成している。従って、製造時において比較的低い焼成温度で焼結することができ、製造コストが抑えられているとともに製造歩留の向上がなされている。また、耐火性粒子である炭化珪素粒子の結合に金属珪素を利用しているために高い熱伝導率を示すものである。従って、例えばDPFに使用した場合において、フィルタ再生のために堆積したパーティキュレートを燃焼させてもフィルタを損傷させるような局所的な温度上昇が生じ難く、また、優れた耐酸化性、耐熱性等の特性を備えている。

【0022】 また、本実施形態の炭化珪素質触媒体は、これを構成する第2の結合組織を形成する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部、即ち、担持するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒と接する表面の少なくとも一部が、酸化物からなる結晶質皮膜により被覆されている。この酸化物からなる結晶質皮膜は、従来の炭化珪素質の多孔体の炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面に形成されていたアモルファスなシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 相に代えて形成された皮膜であり、この結晶質皮膜を介してアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒を担持した本実施形態の炭化珪素質触媒体は、担持された触媒が吸収・拡散され難く、触媒が長寿命化されるといった効果を奏する。

【0023】 なお、本発明の第1及び第2の実施形態における「炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部」及び「炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部」とは、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面に結晶質皮膜に覆われていない部分が存在していても構わないことを意味するが、担持するアルカリ

金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒と接する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の全部が結晶質皮膜によって覆われていることが特に好ましい。

【0024】 本発明の第1及び第2の実施形態における酸化物からなる結晶質皮膜は、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) を含有するものであることが好ましく、より具体的には、クリストバライト及び／又はムライトからなるものであることが好ましい。これらのものからなる結晶質皮膜は、触媒がより長期間安定に担持され得るものであるとともに、簡便に被覆形成することができるものであるために好ましい。

【0025】 また、本発明の第1及び第2の実施形態においては、多孔体の形状がハニカム形状（ハニカム構造体）であることが好ましい。即ち、構成材料である炭化珪素質の多孔体の特性を反映し、耐酸化性、耐熱性等の優れた特性を有するとともに、触媒担体として高SV（空間速度）条件下で使用することができる。

【0026】 なお、本実施形態において用いられる触媒に含まれるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の種類としては、例えばアルカリ金属としてはK、Li、Na、Cs、アルカリ土類金属としてはCa、Ba、Sr等を挙げることができる。また、触媒には、アルカリ金属やアルカリ土類金属といった $\text{NO}_x$ 吸蔵成分の他に、通常触媒成分としてPt、Pd、Rh等の貴金属が含まれていてもよい。これらの貴金属は、アルカリ金属やアルカリ土類金属が $\text{NO}_x$ を吸蔵するに先立って排ガス中のNOと $\text{O}_2$ とを反応させて $\text{NO}_2$ を発生させたり、一旦吸蔵された $\text{NO}_x$ が放出された際に、その $\text{NO}_x$ を排ガス中の可燃成分と反応させて無害化させる。触媒の構成材料としては、前記のような $\text{NO}_x$ 吸蔵成分や貴金属を高分散に担持させるため、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物を用いるのが好ましい。

【0027】 上記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒を結晶質皮膜を介して担持させるには、ハニカム構造体に触媒を担持させる一般的な触媒担持方法を用いればよい。なお、ハニカム構造体（炭化珪素質触媒体）の製造方法については後述する。

【0028】 次に、本発明の第3の実施形態について説明する。本発明の第3の実施形態は、炭化珪素質触媒体の製造方法であり、炭化珪素粒子及び金属珪素を含む原料混合物を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼及び本焼成し、酸素含有雰囲気中で熱処理した後、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒を担持して、多数の炭化珪素粒子と、金属珪素とが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された第2の結合組織から構成されてなる多孔体に、触媒が、第2の結合組織を形成する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなる触媒体（本発明の第2の実施形態の炭化珪素質触媒体）を得ることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

【0029】 炭化珪素質の多孔体を製造するに際しては、まず、炭化珪素粒子と金属珪素とを含む原料混合物を調製する。この原料混合物には、必要に応じて有機バインダー等の成形助剤を添加してもよい。なお、炭化珪素粒子や金属珪素にはFe、Al、又はCa等の微量の不純物を含有する場合もあるが、そのまま使用してもよく、薬品洗浄等の化学的処理を施して精製したものを使用してもよい。調製した原料混合物を混練して成形用の坏土を得る。

【0030】 得られた坏土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）して仮焼体を得る。仮焼は金属珪素が熔融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、150～700℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、また、所定温度域で昇温速度を50℃/hr以下に遅くして仮焼してもよい。また、所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダーの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でもよく、更に複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにしても異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区域間のみ遅くしても複数区間で遅くしてもよく、更に複数区間の場合には、互いに速度を同じとしても異ならせてもよい。

【0031】 得られた仮焼体を本焼成することにより、焼成体を得ることができ。この焼成体は、原材料である骨材としての多数の炭化珪素粒子と、結合材

としての金属珪素とによって細孔を保持した状態（第2の結合組織）で構成されているが、この第2の結合組織を構成するには、焼成時に金属珪素を軟化させる必要がある。金属珪素の融点は $1410^{\circ}\text{C}$ であるので、本焼成の際の焼成温度は $1410^{\circ}\text{C}$ 以上とすることが好ましい。更に最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。但し、 $1600^{\circ}\text{C}$ を超える温度では金属珪素の蒸発が進行し、金属珪素を介した結合が困難になるため、焼成温度としては $1410\sim 1600^{\circ}\text{C}$ が適当であり、 $1420\sim 1580^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

【0032】 次いで、この焼成体を酸素含有雰囲気中で熱処理する。この熱処理を行うことにより、焼成体を構成する第2の結合組織を形成する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部を、酸化物からなる結晶質皮膜、例えば $\text{SiO}_2$ を含有する皮膜、具体的にはクリストバライト及び／又はムライトからなる皮膜で被覆することができ、触媒担体となる炭化珪素質の多孔体を得ることができる。

【0033】 なお、前述の酸素含有雰囲気で行う熱処理の温度は $800\sim 1400^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $1100\sim 1350^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。  $800^{\circ}\text{C}$ 未満であると、結晶質皮膜を構成する結晶の形成度合いが不十分であり、 $1400^{\circ}\text{C}$ 超であると、金属珪素の融点に近くなり所定の形状を保持できなくなる可能性があるために好ましくない。

【0034】 次いで、この多孔体に触媒を担持する。触媒の構成材料としては、前記のような $\text{NO}_x$ 吸蔵成分や貴金属を高分散に担持させるため、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物を用いることが好ましい。なお、触媒の担持方法の具体例については後述する。

【0035】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1、2、比較例1、2）

平均粒径 $47\mu\text{m}$ の $\text{SiC}$ 原料粉末と、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の $\text{Si}$ 粉末とを、質量比で $80:20$ の組成となるように配合し、この粉末 $100$ 質量部に対して有機バインダーとしてメチルセルロース $6$ 質量部、界面活性剤 $2.5$ 質量部、及び水

24質量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坯土を得た。得られた坯土を、押出成形機にて外径45mm、長さ120mm、隔壁厚さ0.43mm、セル密度100セル/平方インチ(16セル/cm<sup>2</sup>)のハニカム形状に成形し、次いで、500℃で5時間、脱脂のための仮焼を行った後、非酸化雰囲気において1450℃で2時間の焼成を行って焼成体を作製した。

【0036】 作製した焼成体について、表1に示す熱処理条件で熱処理し(但し、比較例1は熱処理なし)、ハニカム構造を有する炭化珪素質の多孔体(ハニカム構造体)を作製した。なお、各多孔体の(結晶質)皮膜による被覆状態を電子顕微鏡により観察して評価した。結果を表1に示す。なお、評価は、触媒と接する担体の表面を構成する炭化珪素(SiC)粒子及び金属珪素(Si)の表面が十分に被覆されている場合を◎、ある程度(概ね50%)被覆されている場合を○、被覆されていない場合を×とした。

【0037】 なお、上述の、電子顕微鏡観察により観察した皮膜が結晶質か否かを、X線回折により確認した。結果を表1に示す。更に、各多孔体(ハニカム構造体)に、後述する手法に従って触媒成分(NO<sub>x</sub>吸蔵成分)としてのカリウム(K)を担持して、炭化珪素質触媒体を作製した(実施例1、2、比較例1、2)。なお、実施例1、比較例1の炭化珪素質触媒体の、触媒を担持する前の微構造を示す電子顕微鏡写真を図1、2に示す。

#### 【0038】

(触媒材原料の調製及び触媒体の作製)

市販の $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(比表面積:200m<sup>2</sup>/g)を、(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>水溶液とKNO<sub>3</sub>水溶液とを混合した溶液に浸漬し、ポットミルにて2時間攪拌した後、水分を蒸発乾固させ、乾式解砕して600℃で3時間電気炉にて焼成した。こうして得られた(白金+カリウム)含有 $\gamma$ -アルミナ粉末((Pt+K)-predoped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に、市販のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルと水分を添加し、再びポットミルにて湿式粉碎することにより、触媒材原料(ウォッシュコート用スラリー)を調製した。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、白金(Pt)及びカリウム(K)との量関係は、触媒担体となるハニカム構造体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、カリウム(K)触媒担持量が100g/L(ハ

ニカム体積あたり)である場合に、白金(Pt)が $30\text{ g/cft}$  ( $1.06\text{ g/L}$ ) (ハニカム体積あたり、白金(Pt)元素ベースの質量)、カリウム(K)が $20\text{ g/L}$  (ハニカム体積あたり、カリウム(K)元素ベースの質量)となるよう、混合浸漬の段階で調整した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ゾルの添加量は、その固形分が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算で、全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の5質量%となる量とし、水分については、スラリーがウォッシュコートし易い粘性となるよう適宜添加した。

【0039】 得られたウォッシュコート用スラリーに、触媒担体となるハニカム構造体を浸漬し、セル内の余分な液を吹き払った後、乾燥した。カリウム(K)の担持量が、焼成後に $20\text{ g/L}$  (触媒担体の体積あたりのカリウム(K)の質量)となるよう調整した。1度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足がある場合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたカリウム(K)担持体を電気炉にて $600^\circ\text{C}$ で1時間焼成して、炭化珪素質触媒体を作製した。

#### 【0040】

(カリウム(K)拡散抑制度の評価)

各炭化珪素質触媒体について、水分を10% (体積%) 共存させながら、 $850^\circ\text{C}$ で30時間保持する加速耐久試験を行い、試験の前後に、エネルギー分散型分光計により測定したカリウム(K)濃度分布図(EDSマッピング図)により、カリウム(K)の分散の程度(拡散抑制度)を評価した。結果を表1に示す。なお、評価は、加速耐久試験の前後におけるカリウムの拡散程度を基準とし、カリウム(K)がほとんど拡散せず、試験前とほぼ同等であった場合をA、カリウム(K)が若干拡散した場合をB、カリウム(K)が元の位置に若干残存し、ほとんどが拡散した場合をC、カリウム(K)が元の位置にほとんど残存していない場合をDとした。結果を表1に示す。

#### 【0041】

【表 1】

	SiC/Si (質量比)	熱処理条件		被覆状態	結晶質皮膜	カリウム (K) 拡散抑制度
		温度 (°C)	時間 (h)			
実施例 1	80/20	1200	24	○	クリストバライト	B
実施例 2	80/20	1350	24	◎	クリストバライト	A
比較例 1	80/20	—	—	×	なし	C
比較例 2	80/20	750	1000	○	なし (非晶質)	D

## 【0042】

(結果)

表 1 に示す結果から明らかな通り、焼成体について所定の熱処理を行うと、触媒と接する担体の表面を構成する炭化珪素 (SiC) 粒子及び金属珪素 (Si) の表面を、クリストバライトからなる結晶質皮膜で被覆することができ、また、カリウム (K) の拡散を効果的に抑制できることが判明した (実施例 1)。更に、熱処理条件を変えることにより、結晶質皮膜を更に成長させ、触媒と接する担体の表面を十分に被覆することで、カリウム (K) の拡散を更に効果的に抑制できることが判明した (実施例 2)。

## 【0043】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の炭化珪素質触媒体は、触媒が、第 1 の結合組織を形成する炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなるものであるため、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒等の触媒が長期間に渡ってその活性を維持し得る触媒体である。

【0044】 また、本発明の炭化珪素質触媒体は、触媒が、第 2 の結合組織を形成する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなるものであるため、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒等の触媒が長期間に渡ってその活性を維持し得る触媒体である。

【0045】 また、本発明の炭化珪素質触媒体の製造方法によれば、所定の製造工程及び製造条件であるため、触媒が、所定の結合組織を形成する炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなる触媒体を簡便に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 の炭化珪素質触媒体の、触媒を担持する前の微構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図 2】 比較例 1 の炭化珪素質触媒体の、触媒を担持する前の微構造を示す電子顕微鏡写真である。



【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒等の触媒が長期間に渡ってその活性を維持し得る触媒体である炭化珪素質触媒体を提供する。

【解決手段】 骨材としての多数の炭化珪素粒子が、多数の細孔を保持した状態で相互に結合することによって形成された第1の結合組織により構成されてなる、所定形状の多孔体に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒が担持されてなる炭化珪素質触媒体である。触媒が、第1の結合組織を形成する炭化珪素粒子の表面の少なくとも一部に被覆形成された酸化物からなる結晶質皮膜を介して担持されてなることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 0 3 9 2 3

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 6 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名

日本碍子株式会社